

Int. No. 209.D

2634

CONCEDIDA

14 OCT. 1976

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: FORD MOTOR COMPANY

RESIDENCIA: The American Road, DEARBORN, Michigan,

Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPO-

SICION DE PINTURA EN POLVO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 422.230 del 5-12-1973

IN.-

METODO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES DE PINTURAS EN  
POLVO- IV

EXTRACTO DE LA INVENCION

5

10

15

20

Un método para preparar una composición de pinturas en polvo termoendurecibles homogénea, que endurece para formar un revestimiento que presenta estabilidad en exteriores salientes, adherencia y resistencia al impacto. El método comprende: introducción de un líquido que contiene al menos un copolímero de estructura entrelazable y un disolvente inerte en una zona de desvolatilización donde se extrae el disolvente inerte y el material no volátil se separa en un estado fundido; alimentación de dicho material no volátil fundido bajo presión a una zona de mezclado caliente que contiene un mezclador estático; alimentación simultánea de una cantidad estequiométrica ( $\pm 30\%$ ) de un agente entrelazante de dicho copolímero fundido en dicha zona de mezclado bajo presión; extracción de dicha zona de mezclado de la mezcla de material no volátil fundido y agente entrelazante fundido; enfriamiento de dicha mezcla para obtener un material sólido; y pulverización del material sólido para obtener un polvo.

ESPECIFICACION

25

30

Esta solicitud se refiere a un procedimiento para preparar composiciones de pinturas en polvo útiles para proveer revestimientos de superficies protectores y decorativos, sobre una diversidad de substratos que comprenden vidrio, metal y otros substratos que pueden resistir la temperatura de endurecimiento del polvo. Mas particularmente, esta solicitud está dirigida a un método para preparar composiciones de pinturas en polvo termoendurecibles

1 homogéneas que endurecen para formar revestimientos que  
presentan estabilidad en exteriores salientes, adherencia,  
resistencia al impacto y capacidad de igualar color.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Las composiciones de revestimientos en polvo se han  
hecho crecientemente codiciables en años recientes por va-  
rias razones que comprenden las relacionadas con la ecol-  
gía, la salud y la seguridad. Mas particularmente, las com-  
10 posiciones de revestimiento en polvo son preferibles a las  
pinturas líquidas que contienen disolventes volátiles que  
tienen que ser volatilizados después de la aplicación, dan-  
do lugar de este modo a escapes de disolvente a la atmós-  
fera y creación de peligros para la salud y seguridad así  
como los problemas de polución indeseables. Por otra parte,  
15 las composiciones de revestimientos en polvo, son endure-  
cibles por el calor de modo que poca, si alguna, materia  
volátil se despiden al ambiente.

Si bien se han propuesto composiciones de pinturas  
en polvo los revestimientos obtenidos a partir de tales  
20 composiciones comparten varios problemas, la mayor parte  
de los cuales, al menos en parte, resultan del procedimien-  
to por el cual se preparan. Los métodos de fabricación de  
técnicas precedentes comprenden molienda por bolas, mezcla-  
do por paletas en Z y extrusión, todos los cuales padecen  
25 de ciertas deficiencias.

La molienda por bolas es el mas simple de estos tres  
métodos. En la fabricación de revestimientos en polvo con  
base de epoxi, por ejemplo, todos los ingredientes tales  
como resina epoxi granulada, agentes endurecedores o de cu-  
30 rado, pigmentos y otros aditivos se cargan en un molino de

1 bolas revestido de cerámica. Se utilizan generalmente me-  
dios de molienda cerámicos de tamaños y formas variadas pa-  
5 ra moler los materiales durante diez a quince horas para  
obtener una mezcla. Si bien se pueden utilizar otros tipos  
de molienda por bolas para obtener un mezclado similar en  
un tiempo mas corto, este método consume mucho tiempo y  
no es adaptable a un proceso en continuo. Además un método  
10 tal no consiguen buena dispersión de los pigmentos y otros  
aditivos tales como agentes de entrelazamiento. De este mo-  
do los polvos formados de tal manera curan para formar re-  
vestimientos de brillo y opacidad excepcionalmente bajos.  
Todavía mas, un procedimiento tal no consigue una capaci-  
dad de igualación de color y tono satisfactorios.

15 En el mezclado por paletas en Z, primero se calienta  
la resina en un mezclador de paletas en Z hasta al menos  
su punto de fusión y cuando está fundida se añaden lenta-  
mente los demás ingredientes excepto el agente de curado.  
En general la dispersión necesita unas seis horas después  
20 que se ha reducido la temperatura del mezclador de paletas  
en Z y se ha añadido el agente de curado. Tan pronto como  
se ha mezclado adecuadamente el agente de curado se enfría  
el fundido, se pulveriza y se clasifica. Las composiciones  
obtenidas por este procedimiento generalmente producen re-  
25 vestimientos que tienen una dispersión del pigmento y exi-  
gencias de brillo inadecuados para usos de revestimientos  
de capotes tales como automóviles. Del mismo modo que en  
el caso de molienda por bolas también es difícil obtener  
adecuada capacidad de igualación de color y tono con este  
procedimiento. Además, puesto que el procedimiento es un  
30 proceso por lotes, discontinuo, el molino tiene que ser

1 perfectamente limpiado después de cada operación a causa  
del reforzamiento del material sensible al calor.

5 En el método por extrusión, la resina que se utiliza  
se mezcla con todos los demás ingredientes y se alimenta  
en un aparato de extrusión caliente donde se aplican fuer-  
zas de cizalla elevadas para conseguir la mezcla de los com-  
ponentes fundidos viscosos. Aunque los polvos obtenidos por  
este método generalmente son de calidad mas alta que los  
10 polvos obtenidos por procedimientos que incluyen etapas de  
molienda por bolas o mezclado por paletas en Z, el procedi-  
miento todavía padece de importantes desventajas. En primer  
lugar, las elevadas fuerzas de cizalla necesarias para rea-  
lizar el mezclado pueden producir una pérdida de capacidad  
de igualación del color en el polvo final. En segundo lugar,  
15 en un procedimiento tal la integridad del mezclado así co-  
mo la rapidez con que se puede obtener un producto extrui-  
do adecuadamente depende de la intensidad de fuerzas de ci-  
zalla aplicadas al material, que a su vez es función de la  
velocidad a la cual gira la hélice del aparato de extrusión.  
20 De este modo, a fin de lograr rápido y completo mezclado de  
la resina viscosa y el agente de entrelazamiento fundido  
el procedimiento de extrusión presenta elevadas exigencias  
de potencia y es, por tanto, caro. En tercer lugar, el pro-  
cedimiento es tambien caro debido al coste relativamente  
25 alto del equipo de extrusión. Finalmente, debido a las limi-  
taciones de capacidad inherentes a cualquier aparato de ex-  
trusión dado el procedimiento no es fácilmente adaptable a  
velocidades de proceso variadas. Así, la entrada al aparato  
de extrusión en tal procedimiento tiene que ser medida a  
30 la capacidad del aparato de extrusión.

1 El procedimiento revelado en la solicitud Nº de Serie  
389.845 titulado " Método de preparación de composiciones  
de pinturas en polvo-I" y Nº de Serie 389.844 titulado "Método  
5 de preparación de composiciones de pinturas en polvo  
II", ambos registrados el 20 de Agosto de 1973, supera muchos  
de los problemas ligados a estos procedimientos de técnicas,  
precedentes logrando una mas completa y uniforme dispersión  
de los aditivos de las pinturas. Ambos procedimientos comprenden  
10 la introducción de las composiciones líquidas que contienen al  
menos un copolímero de estructura entrelazable y el pigmento  
uniformemente disperso en una zona de evaporación adaptada para  
evaporar los disolventes inertes contenidos en las mismas; la  
transferencia del líquido a una zona de separación; la producción  
15 de vapor del disolvente a separar; la separación de los componentes  
no volátiles de la pintura en estado fundido por gravedad; el  
enfriamiento de los componentes no volátiles, y la pulverización  
para formar un polvo. La solicitud precedente abarca los  
procedimientos en los que, si se desea, se incluye en la  
20 composición de la pintura líquida un copolímero de estructura  
entrelazada o bien un copolímero entrelazable y un agente de  
entrelazamiento para esto y se procesa directamente a través  
de las zonas de evaporación y separación previas al enfriamiento  
y pulverización. Tal procedimiento tiene evidentes ventajas en  
25 que todos los aditivos incluyendo los agentes de entrelazamiento,  
si se emplean, se dispersan uniformemente en la resina fundida.  
Sin embargo, tal procedimiento tiene la desventaja de que mientras  
se está sacando el material fundido de la zona de separación, puede  
30 tener lugar entrelazamiento prematuro. El procedimiento de

1 la última solicitud evita este problema procesando las com-  
posiciones líquidas que contienen los copolímeros de estruc-  
tura entrelazable pero no los agentes de entrelazamiento  
y a continuación mezclando el polvo y el agente de entrela-  
5 zamiento a una temperatura mayor que el punto de fusión de  
ambos componentes, enfriando la masa homogénea fundida re-  
sultante hasta formar un sólido y luego pulverizar para ob-  
tener el polvo final. Si bien este procedimiento elimina  
el entrelazamiento prematuro el equipo necesario es caro  
10 y el procedimiento ineficaz debido al número de etapas in-  
cluidas.

Consiguientemente, es objeto de esta invención propor-  
cionar un procedimiento para obtener polvos en los que se  
efectúa eficazmente la completa y uniforme dispersión de  
15 todos los aditivos de pinturas incluidos. Los agentes de en-  
trelazamiento en una operación continua que puede ser adap-  
tada a varias velocidades de proceso y a un mínimo de coste  
sin que se produzca degradación o entrelazamiento prematu-  
ro en la composición.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objetivo anterior se lleva a cabo de acuerdo con  
esta invención por un procedimiento que comprende:

(A) Introducción de una composición líquida que con-  
tiene una disolución de disolvente inerte y un copolímero  
25 que contiene grupos funcionales entrelazables, teniendo tal  
copolímero una temperatura de transición vítrea en el inter-  
valo de 40 °C a 90°C y un peso molecular medio entre apro-  
ximadamente 1.000 y 15.000 dentro de una zona de desvolatifi-  
zación donde:

30 (1) la composición líquida se calienta por en-

1  
5  
cima del punto de fusión de dicho copolímero y por encima de la temperatura a la cual el disolvente inerte comienza a vaporizarse pero por debajo del punto actual se produce degradación;

(2) los componentes volátiles se extraen de la zona de desvolatilización; y

(3) se recogen los componentes no volátiles fundidos;

10  
(B) alimentación de tales componentes no volátiles bajo presión a una velocidad de flujo elegida a una zona de mezclado que contiene un mezclador estático;

15  
(C) alimentación simultánea de un agente de entrelazamiento de tal copolímero fundido a dicha zona de mezclado bajo sustancialmente la misma presión que los componentes no volátiles citados y a una velocidad de flujo calculada para suministrar la mezcla con un 70% a un 130% de la cantidad estequiométrica de agente entrelazante de dicho copolímero;

20  
(D) conducción de dichos componentes no volátiles fundidos y el citado agente de entrelazamiento a través de la zona de mezclado indicada, que se mantiene a una temperatura por encima del punto de fusión de todos los componentes pero por debajo de unos 316°C para entremezclar íntimamente la misma;

25  
(E) enfriamiento de dicha mezcla de componentes no volátiles y agente de entrelazamiento para obtener un material sólido; y

(F) pulverización de dicho material sólido para obtener un polvo.

30  
Este procedimiento en continuo da lugar a pinturas

1 en polvo de calidad homogénea así como excelente calidad de  
igualación de color y tono. Además, como la zona de mezcla-  
do contiene un mezclador estático, se puede variar la velo-  
2 cidad de flujo de la mezcla de la zona de mezclado sin que  
5 se afecte la calidad del material. De este modo, la zona de  
mezclado es fácilmente adaptable para manejar cualquier can-  
tidad de componentes no volátiles producidos en dicha zona  
de desvolatilización.

10 Otros objetivos y ventajas concomitantes se harán más  
patentes a partir de la descripción detallada que sigue  
cuando se lea conjuntamente con los dibujos que se acompañan  
en los cuales:

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático de un apa-  
rato adecuado para llevar a cabo la invención; y

15 Las Figuras 2 a 4 muestran distintas vistas de un apa-  
rato adecuado como zona de mezclado de la invención.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

##### Composiciones útiles en el procedimiento de la invención

20 Las composiciones que se pueden procesar por el método  
de esta invención son líquidas que contienen todos o casi to-  
dos los ingredientes de la pintura en polvo deseada disueltos  
en un disolvente inerte. Se pueden emplear varias pinturas  
líquidas conocidas incluyendo las que contienen copolímeros  
epoxi y poliéster así como los copolímeros preferidos acríli-  
25 cos mientras estos tengan la temperatura de transición vítrea  
y los pesos moleculares adecuados para formar polvos.

Ejemplo de un tipo de composición de pintura líquida  
que no forma una pintura en polvo adecuada cuando se proce-  
sa de acuerdo con esta invención es la expuesta en la Pa-  
30 tente Norteamericana Nº 2.857.354. Las pinturas de los e-

1 jemplos 4 y 5 de aquella patente no forman polvos secos  
cuando se les somete al procedimiento de acuerdo con esta  
invención mientras que los polvos preparados a partir de  
5 las composiciones de los Ejemplos 1,2,3, y 6 cuando se de-  
positan sobre un panel metálico no funden simultaneamente  
para formar una película pulida cuando las paredes se dese-  
can a 150°C a 200°C durante 20 minutos. Los revestimientos  
desechados presentan pobre adherencia, carencia de flexibi-  
lidad y muy poco brillo.

10 Preferentemente los copolímeros de las composiciones  
líquidas útiles en el procedimiento tienen una temperatura  
de transición vítrea (T<sub>g</sub>) en el intervalo de 40 a 90°C.  
y un peso molecular medio ( $\bar{M}_n$ ) entre unos 1.000 y unos  
15.000. Mas preferentemente, el copolímero debe tener un  
15 peso molecular medio entre unos 2.000 y unos 8.500. La  
temperatura de transición vítrea está entre unos 50°C y  
unos 80°C con un peso molecular ( $\bar{M}_n$ ) en el intervalo de 3.000  
a 6.500. No obstante la temperatura de transición vítrea  
mas preferida es de 55°C a 70°C con un peso molecular ( $\bar{M}_n$ )  
20 en el intervalo de 3.000 a 4.000.

El pigmento se dispersa preferentemente en la disolu-  
ción del copolímero, facilitando así un color uniforme y  
correcto y capacidad de igualación del tono precedente a  
la obtención del polvo. El líquido pigmentado se puede apli-  
25 car a los paneles de ensayo y comparar con paneles patrón  
acerca de la capacidad de igualación del color y tono de  
acuerdo con procedimientos conocidos a los expertos en la  
materia de pinturas líquidas con capacidad de igualación  
del color.

30 La disolución del copolímero también puede contener

1 un agente controlador del flujo. Tales agentes controlado-  
res de flujo deben tener un peso molecular por encima de  
aproximadamente 100. No obstante, preferentemente, el peso  
molecular ( $\bar{M}_n$ ) debe ser de aproximadamente por encima de  
5 1.000 y todavía entre unos 6.000 y aproximadamente 20.000.  
Todavía otros aditivos tales como catalizadores, agentes  
antiestáticos y y plastificantes se pueden dispersar o di-  
solver en la disolución del copolímero. Estos materiales  
se pueden mezclar con el polvo uniformemente pigmentado  
10 despues del proceso, si se desea. Sin embargo, la calidad  
de revestimiento obtenido a partir de los polvos general-  
mente es mayor si estos materiales se dispersan antes de  
ser sometidos al procedimiento. La calidad superior es el  
resultado de la mas completa y uniforme dispersión de los  
15 aditivos.

Como se indicó antes, los líquidos preferidos para  
el procedimiento de esta invención contienen copolímeros  
acrílicos. Estos copolímeros acrílicos se pueden entrela-  
zar mediante agentes de entrelazamiento adecuados. Ejemplos  
20 de los copolímeros que se pueden incluir en las composicio-  
nes líquidas sometidas al proceso por el método de esta in-  
vención son los presentados en la Patente Norteamericana  
Nº 3.730.930; Serie de solicitudes N<sup>OS</sup> 172.222; 172.223;  
172.224; 172.225; 172.226; 172.228; 172.229; y  
25 172. 236, registradas el 16 de Agosto de 1971; y la Serie  
de solicitudes Nos. 394.874; 394.879; 394.880 y 394.881;  
registradas el 6 de septiembre de 1973. Los copolímeros  
de cada una de las pinturas presentadas en estas sollicitu-  
des contienen grupos funcionales entrelazables elegidos  
30 entre los grupos epoxi, hidroxilo, amido y carboxilo. Ade-

1 más, cada una de las pinturas presentadas en estas solici-  
tudes puede contener los aditivos antes mencionados tales  
como agentes de control de flujo, pigmentos, catalizado-  
res, agentes antiestáticos y plastificantes, y estos también  
5 se pueden incluir en la composición líquida que se somete  
al procedimiento.

Como se indicó antes, las composiciones líquidas que  
se pueden someter a procedimiento por esta invención com-  
prenden todos o casi todos los componentes de la pintura en  
10 polvo final deseada. De este modo, los productos químicos  
referidos en la patente y solicitudes antes citadas son  
aplicables a las composiciones líquidas de esta invención,  
siendo la única diferencia la inclusión de disolvente iner-  
te en esta invención, el cual es finalmente eliminado. Pa-  
15 ra más completa descripción de las composiciones preferi-  
das para someter al procedimiento de acuerdo con esta inven-  
ción se hace referencia a las solicitudes y patente antes  
identificadas, la exposición de las cuales se incluye aquí  
como referencia.

20 METODO PARA SOMETER COMPOSICIONES AL PROCEDIMIENTO DE  
ACUERDO CON LA INVENCION

De acuerdo con el método de esta invención, la com-  
posición líquida, conteniendo preferentemente un copolímero  
que contiene grupos funcionales entrelazables, un pigmento  
25 y un agente de control de flujo, se introducen en un apar-  
to para evaporar y separar los componentes volátiles de la  
pintura líquida para dejar un polímero fundido uniformemen-  
te pigmentado. Un ejemplo de aparato de los muchos tipos  
de sistemas de evaporación y separación que se pueden uti-  
30 lizar se describe en la patente Norteamericana N° 3.073.380

1 de 15 de Enero de 1963. Si bien los medios de evaporación  
y separación de este aparato se discutirán en mayor detalle  
mas adelante, la revelación de la patente anterior se inclu-  
ye aqui a modo de referencia. Se debe apreciar, por supues-  
5 to, que este descubrimiento se incluye simplemente como un  
ejemplo de un tipo de aparato que se puede utilizar y no  
se pretende que sea limitante.

La Figura 1 muestra esquematicamente un aparato ade-  
cuado para llevar a cabo el procedimiento de la presente  
10 invención. De acuerdo con la invención, la composición lí-  
quida se carga en un mezclador, no mostrado y se agita pa-  
ra mantener una completa y uniforme dispersión del pignen-  
to y otros varios aditivos. A continuación se carga la mez-  
cla en una unidad de retención en cantidad suficiente para  
15 mantener una alimentación continua del material al resto  
del aparato. De la unidad de retención, la composición lí-  
quida se alimenta a traves de la tubería 2 a un desvolati-  
lizador que puede contener los medios de evaporación y se-  
paración indicados en la patente incorporada anteriormen-  
20 te; a una velocidad que oscila preferentemente entre unos  
91 kg y unos 227 kg por hora, siendo la velocidad de alimen-  
tación mas preferida de unos 181 kg por hora. Cuando la com-  
posición líquida se envía de la unidad de retención se pue-  
de pasar a traves de un filtro, no mostrado, para extraer  
25 cualquier materia extraña.

El medio de evaporación que puede formar parte del  
medio de desvolatilización puede contener un evaporador de  
placas como el indicado en la patente incluida antes. Mien-  
tras la composición líquida está en el evaporador de placas,  
30 se puede evaporar el disolvente inerte y las demás impure-

1 zas volátiles puesto que la composición pasa entre las  
placas que forman un camino de paso tortuoso. El material  
pasa a través del evaporador como una mezcla homogénea de  
5 un vapor de los componentes volátiles y partículas dis-  
persas del polímero fundido.

El evaporador de placas, la distribución de placas  
del cual se muestra en la sección transversal parcial de  
la Figura 2 de la patente contiene una serie de placas  
que se mantienen en conexión espaciada por juntas. Las  
10 placas forman como una unidad compacta en un medio de com-  
presión a modo de bastidor que comprime las placas contra  
las respectivas juntas. Esta distribución de placas defi-  
ne una pluralidad de espacios entre los cuales hay inters-  
ticios de forma alternativa para el paso de la pintura lí-  
quida y el medio de calentamiento, tal como vapor recalenta-  
15 do.

El medio de calentamiento debe ser de una temperatu-  
ra tal que caliente la composición de pintura líquida a  
una temperatura por encima de la temperatura a la cual el  
20 disolvente inerte de la composición de pintura líquida co-  
mienza a vaporizarse y por encima del punto de fusión del  
copolímero, pero por debajo del punto al cual tiene lugar  
la degradación del copolímero. Por supuesto, las tempera-  
turas a las cuales se pueden someter al procedimiento de  
25 acuerdo con este método diferentes composiciones de pin-  
turas líquidas variarán dependiendo del copolímero parti-  
cular empleado, el disolvente inerte particular en el que  
se dispersa el copolímero, etc. A groso modo, las composi-  
ciones de pinturas líquidas dentro del alcance de esta  
30 invención se pueden someter al procedimiento entre unos

1 60 °C y unos 316 °C. No obstante, la temperatura dentro de la zona de evaporación se mantiene por encima de unos 93°C y mas preferentemente la temperatura se mantiene entre unos 121 °C y unos 202 °C.

5 La mezcla homogénea de componentes volátiles y los componentes del polímero fundidos en unión de otros varios aditivos de la composición líquida se pasan a través de una línea en un separador cónico como se indica en la patente incluida antes. Este separador se mantiene a una temperatura por encima del punto de fusión de los componentes no volátiles y por encima de la temperatura de volatilización del disolvente. El separador cónico se calienta mediante una camisa y también se mantiene a una presión reducida de entre unos 10 y unos 500 mm de Hg, preferentemente entre unos 20 y unos 30 mm de Hg. Además, de acuerdo con el procedimiento elegido, la conducción al evaporador de placas se mantiene abierta con objeto de producir una presión reducida que se mantenga también dentro del medio de evaporación. Esta presión reducida aumenta la velocidad con que el material se puede conducir a través del medio de evaporación y produce también una mas completa vaporización de los componentes volátiles. Los componentes volátiles de la composición de pintura líquida se extraen del separador y se condensan en un condensador antes de pasar a un depósito de disolventes. Los componentes no volátiles de la composición de pintura líquida se sedimentan a continuación al fondo del separador donde se mantienen en estado fundido.

25  
30 Una descripción todavía mas detallada de los medios de evaporación y separación citados anteriormente adaptados

1 para la desvolatilización de composiciones de pinturas lí-  
quidas está contenida en la solicitud antes mencionada  
titulada "Método de preparación de composiciones de pintu-  
ras en polvo-I", registrada el 20 de Agosto de 1973, la  
5 exposición de la cual también se incorpora aquí a modo de  
referencia. Una modificación de este sistema en el que se  
incluye una hélice cónica en la zona de separación cónica  
para recoger y conducir el polímero fundido fuera de la  
zona de separación se describe en la solicitud titulada  
10 "Método de preparación de composiciones de pinturas en  
polvo-III", registrada concurrentemente con ésta, descrip-  
ción que también se incorpora aquí a modo de referencia.  
Este aparato de desvolatilización alternativo así como un  
aparato tal como el desvolatilizador "Marco" y el Evapora-  
15 dor de película fina vendido por Pfaudler Corporation  
también son adecuados para la desvolatilización de compo-  
siciones de pinturas líquidas.

La mezcla de no volátiles viscosa, fundida, se saca  
de la zona de desvolatilización y se conduce a través de  
20 la conducción 4 a la bomba con medidor 6. A continuación  
el material viscoso se bombea desde la bomba con medidor  
6 bajo presión a una velocidad de flujo medida a través de  
la línea 8 a una temperatura por encima del punto de fu-  
sión del polímero pero por debajo de unos 316 °C, y prefe-  
25 riblemente entre unos 82 °C y unos 204 °C. La presión de  
los materiales no volátiles se mide mediante el manómetro  
 $P_1$ , y la temperatura se mide mediante el medidor de tempe-  
ratura  $T_1$ . A continuación los no volátiles viscosos conte-  
niendo el copolímero fundido se introducen como un primer  
30 flujo a temperatura y presión elevadas en la zona de mez-

1 clado que contiene un mezclador estático indicado en el dibujo.

5 Simultaneamente se introduce en dicha zona de mezclado un agente de entrelazamiento del copolímero de dicho material no volátil viscoso como un segundo flujo a sustancialmente la misma presión que dichos componentes no volátiles y a una velocidad de flujo calculada para suministrar la mezcla con un 70 % a un 130 % de la cantidad estequiométrica de agente de entrelazamiento para reaccionar con dicho copolímero. Un suministro de dicho agente de entrelazamiento se mantiene en un tanque de retención, indicado en la Figura 1, a una temperatura por encima de su punto de fusión, pero por debajo de su temperatura de degradación. Debido a que el agente de entrelazamiento fundido es de viscosidad mucho mas baja que los componentes no volátiles fundidos, se emplean dos bombas 12 y 16 para bombear el agente de entrelazamiento como un segundo flujo en el flujo primero de componentes no volátiles en las proporciones deseadas. De este modo, el agente de entrelazamiento fundido pasa del tanque de retención a través de la línea 10 a la bomba 12 que aumenta la presión sobre el agente de entrelazamiento a un nivel, medido en el manómetro  $P_2$ , que es sustancialmente la misma que la presión sobre los componentes no volátiles medida en  $P_1$ . El agente de entrelazamiento fundido pasa de la bomba 12 a través de la línea 14, pasado el manómetro  $P_2$ , y a través de la bomba con medidor 16. La bomba 16 sirve para medir la velocidad de flujo de agente de entrelazamiento fundido que pasa a través de la línea 18 a la zona de mezclado de modo que la velocidad de flujo proporcione entre un 70% y un

10

15

20

25

30

1 130 % de la cantidad estequiométrica de agente entrelazan-  
te requerida para el entrelazamiento del copolímero en el  
primer flujo. El exceso de agente entrelazante bombeado a  
la línea 14 por la bomba 12 se deja que refluya luego hacia  
5 el tanque de retención a través de la válvula de derrame  
20. Todas las líneas a través de las cuales pasa el agente  
de entrelazamiento fundido se mantienen a una temperatura  
por encima del punto de fusión del agente de entrelazamien-  
to y esta temperatura se registra en el medidor de tempera-  
10 tura  $T_2$ .

El mezclador estático al cual pasa el flujo de no vo-  
látiles fundidos y el agente entrelazante fundido se mues-  
tra en mayor detalle en las Figuras 2 a 4. La Figura 2 mues-  
tra una vista de la sección transversal de un mezclador es-  
tático y la porción del aparato que sirve como entrada al  
15 mezclador. Esta porción contiene la tubería 8 a través de  
la cual pasa al mezclador el primer flujo viscoso fundido  
de componentes no volátiles. La línea 18 que lleva el agen-  
te entrelazante fundido conduce a la línea 8 e introduce el  
20 segundo flujo de agente entrelazante fundido en el citado  
primer flujo de no volátiles fundidos. A causa de la difi-  
cultad de obtener un completo mezclado de los componentes  
no volátiles viscosos y el agente entrelazante fundido mu-  
cho menos viscoso, se prefiere introducir el flujo del agen-  
25 te entrelazante fundido en el flujo de los componentes no  
volátiles fundidos en aproximadamente su centro. Como una  
alternativa a un flujo único de agente entrelazante, el flu-  
jo se puede romper en varios flujos mas pequeños pasando el  
flujo a través de una placa perforada 22 al final de la li-  
30 nea 18 como se muestra en la Figura 2a.

1 El mezclador estático mismo puede contener un conduc-  
to que es preferentemente tubular y contiene una variedad  
de elementos fijos. El mezclador estático contiene prefe-  
rentemente entre unos 5 y unos 30 de estos elementos fijos  
5 que se adaptan para dividir y entremezclar de modo continuo  
las porciones adyacentes de flujo de material fundido cuan-  
do pasa a través de la zona de mezclado. De este modo, cuan-  
do la mezcla de no volátiles fundidos y el agente entrela-  
zante fundido pasa a través de la zona de mezclado a pre-  
10 sión se mezcla íntimamente siendo continuamente dividida y  
vuelta a reunir.

Un mezclador estático preferido para utilizar en el  
procedimiento de la invención lo fabrica Kenics Corporation  
de Danvers, Massachusetts y se muestra en las Figuras 2 a 4.  
15 Los elementos de mezclado 26 están distribuidos en serie a  
lo largo del conducto 24. Como se puede ver más fácilmente  
en las Figuras 3 y 4 los elementos 26 son láminas que se  
enrollan de modo que sus ejes flujo arriba y abajo son sus-  
tancialmente planos y están en ángulo uno respecto del otro.  
20 Los elementos también se distribuyen uno respecto del otro  
de tal modo que el eje flujo abajo de un elemento y el eje  
flujo arriba del elemento adyacente siguiente se disponen  
en ángulo uno con relación al otro. De este modo, la porción  
de flujo que sale de la superficie de un elemento se gira  
25 en una dirección y se rompe en dos porciones por el elemen-  
to adyacente siguiente y luego se obliga que dichas porcio-  
nes giren en dirección opuesta. Mayor detalle con relación  
a este tipo de mezclador estático se puede encontrar en las  
siguientes Patentes Norteamericanas, la exposición de las  
30 cuales se incluye aquí a modo de referencia: 3.286.992 emi-

1 tida el 22 de Noviembre de 1966; 3.664.638 emitida el 23 de  
Mayo de 1972; y 3.704.006 emitida el 28 de Noviembre de  
1972.

5 Si bien los mezcladores tipo Kenics son preferibles,  
otros tipos de mezcladores estáticos se pueden emplear tam-  
bién para llevar a cabo el procedimiento de esta invención.  
Ejemplo de otro tipo de mezclador estático adecuado es el  
mezclador Ross ISG, fabricado por Charles Ross & Son Co. de  
10 Long Island, New York. Este tipo de mezclador se discute  
en la Patente Norteamericana 3.404.869, la discusión del  
cual también se incorpora aquí. Principalmente, el mezclador  
contiene un conducto en el cual se sitúan una variedad de  
15 elementos de mezclado. Dos elementos unidos dentro del mez-  
clador forman un tetraedro y cuatro agujeros tubulares a  
través de tal elemento conectan un tetraedro con el siguien-  
te. Comenzando con dos componentes a la entrada del primer  
elemento, aquellos se conducen en una proporción predeter-  
minada a través de cada uno de los cuatro caminos de paso  
tubulares. A la salida del primer elemento al primer espacio  
20 tetrahédrico los cuatro agujeros se juntan y emergen ocho  
capas. Luego éstas se expanden en la cavidad del tetraedro.  
Entrando cuatro aberturas del segundo elemento son ahora  
ocho capas en cada uno. Después de juntarse a su salida e-  
mergen 32 capas. El número de capas, L, formadas sigue una  
25 progresión geométrica, de acuerdo con la fórmula  $L = N(4)^E$ ,  
donde

N = número de componentes y

E = número de elementos

30 Un factor importante en la conducción del primer y  
segundo flujos de componentes no volátiles y agente de en-

1      trelazamiento respectivamente a través de la zona de mezcla-  
do es el tiempo de permanencia medio de los materiales den-  
tro de la zona de mezclado. Puesto que el agente entrelazan-  
te y el copolímero están siendo íntimamente mezclados a  
5      temperaturas elevadas es aconsejable no prolongar el perio-  
do de mezclado. Por tanto, el tiempo medio de permanencia  
debe ser menor que la mitad del tiempo de gelificación pa-  
ra el sistema entrelazable que se mezcla. Un intervalo de  
tiempo de permanencia medio preferible para las composicio-  
10     nes preferidas sometidas al procedimiento de acuerdo con  
esta invención está entre unos 10 y unos 30 minutos. El  
tiempo medio de permanencia se puede calcular mediante la  
fórmula siguiente:

$$\langle t \rangle_{\text{Med}} = \frac{\pi R^2 L}{Q}$$

15     donde:

$\langle t \rangle_{\text{Med}}$  = tiempo de permanencia medio

R = radio del mezclador estático

L = longitud del mezclador estático

Q = velocidad de salida = velocidades totales de  
20     entrada de los componentes que se mezclan

De este modo para obtener un tiempo de permanencia medio  
dado se pueden elegir varios valores para R, L y Q.

La presión que se aplica a los dos flujos de material  
que se mezcla puede variar ampliamente. No obstante, prácti-  
25     camente hablando, la presión probablemente debe ser menor  
que unas 35 atmósferas. Por supuesto, la presión elegida  
variara con otros parámetros de operación incluyendo la ve-  
locidad de salida del mezclador, la longitud del mezclador,  
el radio del mezclador y la viscosidad del material que se  
30     mezcla. Esta relación está representada por la fórmula:

$$\phi = n(t) \frac{81Q}{\pi R^4} \times A$$

donde:

$\phi$  = presión

$n(t)$  = viscosidad

$L$  = longitud del mezclador

$R$  = radio del mezclador

$Q$  = velocidad de salida del mezclador

$A$  = un factor constante, que depende de la geometría detallada del mezclador estático

Se debe comprender que está dentro del alcance de esta invención emplear otros aparatos que realicen estas mismas etapas de evaporación, separación y mezclado de los distintos componentes de la composición líquida. Además se debe comprender que los siguientes ejemplos específicos se presentan a modo de ilustración y no a modo de limitación.

#### Ejemplo I

Una composición de pinturas en polvo se prepara de la manera indicada a continuación:

#### Preparación de la disolución de la Resina A

Un matraz de reacción equipado con un agitador, termómetro, refrigerante de agua y embudo para la adición del monómero se carga con 100 partes en peso de tolueno y se calienta a reflujo a la temperatura de unos 110°C. Se añade gota a gota a través del embudo de adición del monómero una mezcla de 15 partes en peso de metacrilato de glicidilo, 45 partes en peso de metacrilato de metilo, 40 partes en peso de metacrilato de butilo y 3 partes en peso de peroctoato de t-butilo durante un periodo de unas tres horas mientras se agita y se mantiene la temperatura a reflujo. El tratamiento a reflujo se continua luego durante un periodo adicio

1 nal de tres horas, después de lo cual los monómeros se han transformado de modo esencial completamente en polímero. La disolución de resina resultante tiene una viscosidad de F a H a 25°C en el viscosímetro de burbuja Gardner Holdt.

5 Preparación de la base de molienda del pigmento.

Una base de molienda de pigmento de dióxido de titanio se prepara por molienda con arena de 60 partes en peso de dióxido de titanio, 30 partes en peso de disolución de Resina A y 10 partes en peso de tolueno hasta una finura Hegman de 7,5  $\mu$ s.

10 Preparación de la disolución pigmentada.

Se prepara una disolución blanca pigmentada mezclando 45 partes en peso de la base de molienda de dióxido de titanio pigmentado con 57 partes en peso de disolución de Resina A, 0,3 de acrilato de polilaurilo ( $M_n = 10.000$ ), bajo agitación durante 20 minutos.

15 Esta disolución de pintura blanca se adecua de color al tono de blanco deseado con trazas de base de molienda de pigmento coloreado por aplicación repetida a penales de ensayo.

20 Preparación del polvo

25 La disolución anterior se carga en un tanque de alimentación donde se agita continuamente con un agitador. A continuación se alimenta la disolución a través de una tubería de alimentación con una bomba de desplazamiento positivo de velocidad variable a una velocidad de 181 Kg por hora a un cambiador de calor de placas que se calienta con vapor recalentado a unas 95 atmósferas para mantener una temperatura de 171-177°C. Los componentes volátiles de la disolución  
30 de pintura que consta de tolueno y pequeñas cantidades de

1 monómeros sin reaccionar e impurezas, se vaporizan en el  
cambiador de calor de placas hasta formar un flujo de dos  
fluidos de una fase continua de vapor recalentado de los com-  
ponentes volátiles y una fase discontinua de los componentes  
5 no volátiles de la disolución de pintura. Los componentes  
no volátiles de la disolución de pintura se suspenden en la  
fase de vapor y se exponen continuamente a nuevas superfi-  
cies calientes dando lugar a un líquido crecientemente con-  
centrado.

10 La mezcla de componentes volátiles y no volátiles pasa  
del cambiador de calor de placas a un separador cónico que  
se calienta por el mismo vapor recalentado que fluye a tra-  
vés de las camisas que rodean el separador. El separador tam-  
bién se mantiene a una presión de aproximadamente 30 mm Hg.  
15 Los componentes volátiles de la mezcla se condensan en un  
condensador con camisa de agua y se recogen en un depósito  
de recepción. Los componentes no volátiles o el producto caen  
por gravedad al fondo del separador en forma de un fundido.

20 El material fundido se bombea a continuación a una ve-  
locidad de 91 Kg por hora en un mezclador Kenics de 2,54 cm.  
de diámetro que contiene 25 elementos de mezclado fijos. La  
temperatura del material fundido se mantiene a 135°C y la  
presión sobre el material a la entrada al mezclador es 13,3  
atmósferas. A través de una línea aparte se pasan a dicho  
25 mezclador 5,9 Kg/hora de agente entrelazante ácido azelaico  
fundido a una presión de 91 atmósferas y a una temperatura  
de 121°C. La composición de agente entrelazante-copolímero  
que sale del mezclador se bombea a continuación a una cinta  
refrigerada con un rodillo de distribución para enfriamien-  
30 to rápido a la forma sólida. El producto sólido se extrae

1 de la cinta refrigerada y se deposita en un deposito de pro-  
ducto del cual se envía a un pulverizador para molienda. Es-  
te proceso en continuo que puede funcionar indefinidamente  
5 sin fluctuación en la calidad del producto, está en marcha  
durante 8 horas.

#### Revestimiento de substratos

La composición de pintura en polvo se pulveriza so-  
bre paneles de acero fijados electricamente utilizando una  
pistola de pulverización electrostática que trabaja a 50 KV  
10 de voltaje de carga. Después de la pulverización, el panel  
se calienta a 175°C durante 20 minutos. La pintura exhibe  
buena estabilidad en exteriores, adherencia, resistencia al  
impacto y excelente capacidad para igualar color. La misma  
composición de pintura también presenta buena adherencia so-  
15 bre paneles de vidrio, latón, zinc, aluminio, cobre y bron-  
ce. Una comparación de los revestimientos obtenidos con  
polvos producidos en distintos momentos de las 8 horas de  
marcha son de calidad uniforme.

#### Ejemplo II

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo I con la  
excepción de que la velocidad de producción y alimentación  
de componentes no volátiles en el mezclador se aumenta 181  
kg/hora mientras que la velocidad de flujo de ácido azela-  
co se cambia a 14,5 kg/hora. La presión a la entrada del  
25 Kenics es 28 atmósferas. La calidad de los revestimientos  
obtenidos con los polvos producidos por este procedimien-  
to es excelente.

#### Ejemplo III

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo I con la ex-  
cepción de que los componentes no volátiles fundidos y el

1 agente de entrelazamiento se alimentan a velocidades de 22,7 kg/hora y 1,59 kg/hora respectivamente a una presión de 2,8 atmóferas. Los polvos resultantes son de calidad homogénea y producen excelentes revestimientos.

5 Ejemplo IV

Se seca la siguiente composición en un desvolatilizador Marco:

Tolueno	90 partes
Copolimero metacrilato de glicidilo	100 partes
10 Dióxido de titanio	30 partes
Acrilato de polilaurilo ( $\bar{M}_n=10.000$ )	0,5 partes
Bromuro de tetrabutilamonio	0,2 partes

15 El copolímero metacrilato de glicidilo es el mismo que se preparó en el Ejemplo I. El copolímero tiene una temperatura de transición vítrea de 53°C y un peso molecular ( $\bar{M}_n$ ) de 4.000.

Se utilizan las siguientes condiciones de operación para la extracción continua del tolueno en el desvolatilizador Marco:

20 Velocidad (basada en la composición libre de disolvente)	59 kg/h.
Temperatura de entrada de la disolución	180°C
Temperatura de salida de la composición libre de disolvente	130°C
25 Temperatura de las paredes del desvolatilizador	180°C
Velocidad de la hélice del desvolatilizador	500 rpm.
Vacio en el desvolatilizador	508 mm Hg.
Presión en el fondo del desvolatilizador	3,9 atm.

30 Bajo estas condiciones de operación el disolvente residual es 1,5% en peso.

1 La composición fundida seca que sale del desvolatilizador  
se bombea por medio de una bomba con medidor a un mezclador  
Kenics a una velocidad de 59 Kg por hora. Todas las tuberías  
incluyendo la bomba se mantienen a 120 °C por medio de cir-  
5 tas de calefacción electricas.

El mezclador Kenics es de 25,4 mm de diámetro y contie-  
ne 21 elementos. La temperatura de las paredes del Kenics se  
mantiene a 110 °C. La presión de entrada al Kenics es de  
7 atmósferas.

10 A través de una línea aparte el agente de entrelaza-  
miento fundido, por ejemplo, ácido azelaico, se bombea al  
mezclador Kenics a una velocidad de 4,5 Kg/hora. Se emplean  
dos bombas, proporcionando la primera una alta presión para  
superar la elevada presión a la entrada al Kenics y midien-  
15 do la segunda la velocidad de flujo del ácido azelaico. La  
temperatura del ácido azelaico a la entrada al Kenics es  
110 °C y la presión es 7 atmósferas.

La composición de revestimiento en polvo fundida que  
sale del mezclador Kenics se enfría inmediatamente a tempe-  
20 ratura ambiente para efectuar la solidificación. La compo-  
sición sólida se muele a continuación en un molino de bolas  
hasta que pasa a través de un tamiz de 140 mallas.

El polvo resultante se pulveriza electrostáticamente  
sobre paneles de acero y se seca a 180 °C durante 20 minu-  
25 tos para obtener un revestimiento continuo. El revestimien-  
to tiene alto brillo, buena adherencia y buena resistencia  
a los disolventes.

#### Ejemplo V

Se prepara una composición de pintura en polvo de la  
30 manera indicada a continuación:

1 Preparación de la disolución de Resina A

5 Un matraz de reacción equipado con agitador, termómetro, refrigerante de agua y embudo para adición de monómero se carga con 100 partes en peso de metil etil cetona y se calienta a reflujo a una temperatura de unos 80 °C. Se añade gota a gota a través del embudo de adición del monómero una mezcla de 42 partes en peso de metacrilato de metilo, 18 partes en peso de acrilato de glicidilo, 40 partes en peso de metacrilato de butilo y 3 partes en peso de peroctoato de t-butilo durante un periodo de unas tres horas mientras se agita y se mantiene el disolvente a reflujo. 10 Se continúa luego el reflujo durante otras tres horas después de lo cual los monómeros se han convertido de modo esencial completamente en polímero.

15 Preparación de la base de molienda de pigmento

Se prepara una base de molienda de pigmento de dióxido de titanio dispersando 60 partes en peso de dióxido de titanio, 30 partes en peso de Disolución de Resina A y 10 partes en peso de metil etil cetona.

20 Se prepara una base de molienda al pastel dispersando 10 partes en peso de óxido de cromo verde con 70 partes en peso de Disolución de Resina A y 20 partes en peso de metil etil cetona.

Preparación de la disolución de pintura

25 Se prepara una disolución de pintura verde al pastel mezclando 17,8 partes en peso de la base de molienda de pigmento de dióxido de titanio con 69,1 partes en peso de Disolución de Resina A, 2,7 partes de base de molienda de óxido de cromo verde y 0,3 partes de acrilato de polilaurilo 30 ( $M_n=10.000$ ) con agitación durante 20 minutos.

1           Se aplica la disolución de pintura verde a paneles de ensayo y se adecua de color al tono deseado de verde con trazas de base de molienda.

Preparación del polvo.

5           La disolución de pintura anterior se alimenta a través de un evaporador de placas como se describió en el Ejemplo I a una velocidad de 181 Kg por hora. La temperatura dentro del evaporador de calor de placas se mantiene a unos 121 °C. La mezcla de vapor y componentes no volátiles se  
10 alimenta a continuación a un separador cónico que se mantiene a una presión de 60 mm de Hg donde se extrae el vapor del disolvente y el polímero fundido se deja reunir en el fondo del separador. Este material fundido se bombea a continuación a una velocidad de flujo de 91 Kg/hora a un mezclador Kenics de 25,4 mm a una temperatura de 121 °C y a una  
15 presión de 28 atmósferas. A través de una línea aparte se pasan 8 Kg/hora de agente entrelazante ácido adípico a dicho mezclador a una temperatura de 121 °C y una presión de 28 atmósferas. La mezcla copolímero-agente entrelazante  
20 fundida, después de salir del mezclador estático se enfría y pulveriza como en el Ejemplo I.

Revestimiento de substratos.

25           La composición de pintura en polvo así preparada se pulveriza sobre paneles de acero fijados electricamente utilizando una pistola de pulverización de polvo electrostática que trabaja a 50 KV. Después de la pulverización, el panel se calienta a 170 °C durante 20 minutos. La pintura exhibe buena adherencia, buena resistencia al impacto y excelente calidad de igualación del color. La misma composición  
30 de pintura también exhibe buena adherencia sobre paneles de

1 vidrio, latón, zinc, aluminio, cobre y bronce.

Ejemplo VI

Se prepara una composición de pintura en polvo como se indica a continuación:

5 Se prepara una mezcla de monómeros que tiene la siguiente composición: 15 % en peso de metacrilato de glicidilo, 20 % en peso de acrilato de butilo y 65 % en peso de metacrilato de metilo. Se disuelve en la mezcla de monómero el cuatro por ciento en peso de un catalizador 2,2'-azobis-  
10 (2) metilpropionitrilo). (AIBN). La mezcla se añade lentamente a tolueno a reflujo (100 partes) que se agita fuertemente en atmósfera de nitrógeno. Se coloca un condensador en la parte superior del recipiente de tolueno para condensar los vapores de tolueno y volverlos al recipiente. Se añade  
15 la mezcla de monómeros a través de una válvula de regulación y se controla la velocidad de adición para mantener una temperatura de reflujo con solo una pequeña fracción del calor suministrado desde un calentador externo. Después que se completa la adición de la mezcla de monómero, se mantiene el tratamiento a reflujo mediante calor externo durante  
20 otras tres horas. El polímero tiene una temperatura de transición vítrea de 65 °C y un peso molecular ( $\bar{M}_n$ ) de 3.000.

Preparación de la base de molienda.

25 Se prepara una base de molienda de pigmento de dióxido de titanio molturando con arena 60 partes de dióxido de titanio, 30 partes de la disolución de resina anterior y 10 partes de tolueno.

30 Se prepara una base de molienda azul molturando con arena 10 partes de pigmento azul de ftalocianina con 70 partes de la disolución de resina y 20 partes de tolueno.

1 Preparación de la disolución de pintura

5 Se prepara una disolución de pintura azul pastel mezclando 17,8 partes en peso de base de molienda de pigmento de dióxido de titanio con 69,1 partes de la disolución de resina, 2,7 partes de la base de molienda azul, 0,038 partes de trietilen diamina, 0,019 partes de cloruro de tetraetil amonio y 0,76 partes de metacrilato de polilaurilo ( $\bar{M}_n = 6.000$ ).

10 Preparación del polvo

15 La composición líquida pigmentada anterior se alimenta a través de un evaporador de placas y separador como en el Ejemplo I. A continuación se pasa el polímero fundido a un mezclador Kenics de 25,4 mm que contiene 23 elementos fijos a una velocidad de flujo de 27,2 Kg/hora a una presión de 3,7 atmósferas y a una temperatura de 127 °C. Simultáneamente se introduce en el mezclador el agente entrelazante ácido subérico a una presión de 3,7 atmósferas y a una velocidad de flujo de 2,3 Kg/hora. El mezclador estático se mantiene a 127 °C y cuando la mezcla sale de él se enfría en una cinta refrigerada y se pulveriza.

20 Revestimiento de substratos.

25 La composición en polvo anterior se pulveriza electrostáticamente sobre varios substratos como en el Ejemplo I y se cura por calentamiento a 150 °C durante 15 minutos. El revestimiento obtenido tiene buena adherencia al acero, vidrio, latón, Zinc, aluminio, cobre y bronce. Los revestimientos también exhiben buen impacto y excelente capacidad de igualación del color. El procedimiento funciona continuamente durante 4 horas sin pérdida de calidad de revestimiento.

30

Ejemplo VII

1 Se prepara como sigue una composición de pintura en  
polvo: Se prepara una mezcla de monómeros que tiene la si-  
guiente composición: 15 % en peso de metacrilato de glicidi-  
5 dilo, 45 % en peso de metacrilato de metilo y 40 % en peso  
de metacrilato de butilo. Se disuelve el 3 % en peso de ca-  
talizador AIBN en la mezcla de monómeros que luego se aña-  
de lentamente a tolueno a reflujo y se somete al procedi-  
miento de la manera indicada en el Ejemplo V para formar  
10 un copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea  
de 53 °C y un peso molecular medio ( $\bar{M}_n$ ) de 4.000.

Se prepara una base de molienda de pigmento de dióxido  
de titanio molturando con arena 60 partes en peso de dió-  
xido de titanio, 30 partes en peso de la disolución de re-  
sina anterior y 10 partes en peso de tolueno.  
15

Se prepara una disolución de pintura blanca mezclan-  
do 45 partes en peso de la base de molienda de pigmento de  
dióxido de titanio con 57 partes en peso de la disolución  
de resina anterior, 0,07 partes en peso de bromuro de te-  
20 trabutil amonio y 0,175 partes en peso de acrilato de poli-  
laurilo ( $\bar{M}_n = 10.000$ ). Esta disolución de pintura blanca se  
aplica a paneles de ensayo y se adecua de color al tono de  
blanco deseado con trazas de base de molienda de pigmento  
coloreado.

25 Esta disolución de pintura se somete luego al procedi-  
miento a través del cambiador de calor de placas y separa-  
dores tratado en el Ejemplo I con la excepción de que la  
temperatura dentro de la zona de evaporación se mantiene a  
232 °C y la presión en el separador se mantiene a 120 mm  
30 de Hg.

1            Los componentes no volátiles fundidos se alimentan  
del separador a un mezclador Kenics de 25,4 mm que contiene  
15 elementos y se mantiene a 134 °C. El material se intro-  
duce en el mezclador a una velocidad de flujo de 136 Kg/no-  
5            ra a una presión de 15 atmósferas. Simultáneamente se in-  
troduce en el mezclador un agente de entrelazamiento fundi-  
do que contiene una parte de ácido láurico y 4,3 partes  
de ácido azelaico a una velocidad de flujo de 10 Kg/hora  
a una presión de 15 atmósferas. Después de salir del mez-  
10            clador estático la mezcla copolímero-agente de entrelaza-  
miento se enfría y pulveriza.

La composición de pintura en polvo que contiene el  
agente entrelazante se aplica electrostáticamente a varios  
substratos que son luego calentados a 175 °C durante 20 mi-  
15            nutos. La composición de revestimiento exhibe buena adhe-  
rencia, resistencia al impacto, y capacidad de igualación  
del color.

#### Ejemplo VIII

20            Se prepara una composición de pintura en polvo de la  
manera indicada a continuación:

Se emplea el mismo copolímero que el preparado en el  
Ejemplo VII en la composición de pintura de este ejemplo.  
Se prepara una base de molienda de pigmento de dióxido de  
25            titanio molturando con arena 60 partes de dióxido de tita-  
nio, 30 partes de disolución de resina y 10 partes de to-  
lueno. Se prepara una base de molienda amarilla molturando  
10 partes de pigmento amarillo de ferrita con 70 partes de  
disolución de resina y 20 partes de tolueno.

30            Se prepara una composición de pintura amarilla al pas-  
tel mezclando 17,8 partes en peso de la base de molienda de

1 dióxido de titanio con 69,1 partes de la disolución de re-  
sina, 2,7 partes de la base de molienda amarilla, 0,076  
partes de bromuro de tetrabutil amonio y 0,190 partes de  
5 acrilato de polilaurilo ( $\bar{M}_n=10.000$ ). Esta disolución de pin-  
tura se aplica a varios paneles de ensayo y se contrasta de  
color y tono frente a paneles patrones:

La disolución de pintura contrastada de color se so-  
mete al procedimiento hasta un polvo pulverizado de acuerdo  
con las técnicas del proceso indicadas en el Ejemplo I con  
10 la excepción de que el agente entrelazante empleado es Bis-  
fenol A. El polvo resultante se clasifica por el tamaño de  
partículas y se aplica a un panel de acero fijado eléctrica-  
mente utilizando una pistola de pulverización de polvo elec-  
trostática que trabaja a 50 KV de voltaje de carga. Después  
15 de la pulverización el panel se calienta a 175 °C durante  
20 minutos. El revestimiento obtenido sobre el panel tiene  
buena adherencia, resistencia al impacto, capacidad de i-  
gualación del color así como buena resistencia al tolueno,  
gasolina, butanona o metanol.

20 Ejemplo IX.

Se prepara una composición de pintura en polvo como  
sigue:

Se prepara una mezcla de monómeros que tiene la si-  
guiente composición: 15 % en peso de metacrilato de glicidi-  
25 lo, 50 % en peso de metacrilato de metilo y 35 % en peso de  
estireno. Los monómeros se hacen reaccionar de acuerdo con  
el procedimiento indicado en el Ejemplo V usando el 3% en  
peso del catalizador AIBN. El copolímero resultante tiene  
un peso molecular de 4.500 y una temperatura de transición  
30 vitrea de 90 °C.

1 Se prepara una base de molienda de pigmento de dióxido de titanio molturando con arena 60 partes de dióxido de titanio, 30 partes de la disolución de resina anterior y 10 partes de tolueno. Se prepara una base de molienda amarilla molturando con arena 10 partes de amarillo de ferrita con 70  
5 partes de la disolución de resina y 20 partes de tolueno.

Se prepara una disolución de pintura amarilla al pastel mezclando 17,8 partes de la base de molienda de pigmento de dióxido de titanio con 69,1 partes de la disolución de resina, 2,7 partes de la base de molienda amarilla,  
10 0,38 partes de cloruro de tetrametil amonio y 0,76 partes de poli (acrilato de 2-etilhexilo). Esta composición de pintura líquida se adecua de color por aplicación a paneles de ensayo y se ajusta de color y tono con pigmento adicional.

15 A continuación la disolución se procesa de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejemplo I. A continuación se alimenta el copolímero pigmentado fundido a una velocidad de 68 Kg/hora y una presión de 17 atmósferas a un mezclador estático Ross ISC de 5,18 cm que contiene 10 elementos. Simultáneamente se introduce un agente entrelazante carboxi  
20 terminado a una velocidad de flujo de 19 Kg/hora a una temperatura de 100 °C. El agente entrelazante carboxi terminado se prepara como sigue: quinientos gramos de Epon 1001 (500 g de equivalente epoxi) se cargan en un vaso de acero inoxidable de 500 ml que tiene una manta de calefacción  
25 La resina epoxi se calienta a 110 °C. Cuando se ha agitado la resina epoxi, se añaden 194 g de ácido azelaico. Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, se obtiene una mezcla homogénea. La resina mixta, solo a medio reaccionar,  
30 se vierte en una cacerola de aluminio y se enfria. La mezcla

1. sólida se pulveriza hasta que pasa a través de un tamiz de 100 mallas utilizando un mezclador. Después de salir del mezclador, la mezcla fundida se enfría y pulveriza para obtener una pintura en polvo.

5 La composición de pintura en polvo se aplica a varios substratos electrostáticamente y se calienta a una temperatura de 170°C durante un periodo de 30 minutos. Los revestimientos exhiben buena adherencia resistencia al impacto y capacidad de igualación del color y la calidad de los revestimientos no varía con el tiempo de proceso.

10 Ejemplo X

Se prepara una composición de pintura en polvo como sigue:

15 Se mezclan íntimamente los monómeros, 15% en peso de metacrilato de glicidilo, 45% en peso de metacrilato de metilo y 40% en peso de metacrilato de butilo. Se disuelve en la mezcla de monómeros el tres por ciento en peso de catalizador AIBN. La mezcla se añade lentamente a alcohol s-butílico a reflujo (100partes) que se agita vigorosamente bajo atmósfera de nitrógeno. Se coloca un refrigerante en la parte superior del recipiente del alcohol para condensar los vapores de alcohol y volverlos al recipiente. La mezcla de monómeros se añade a través de una válvula de regulación y se controla la velocidad de adición para mantener una temperatura de reflujo con solo una pequeña fracción del calor suministrado por un calentador externo. Después que es completa la adición del monómero, se mantiene el reflujo mediante fuente de calor externa durante otras tres horas. El copolímero formado por tal procedimiento de polimerización de la disolución tiene una temperatura de transición vítrea

20

25

30

1 de 53°C y un peso molecular de ( $\bar{M}_n=4.000$ ).

5 Se prepara una base de molienda de pigmento de dióxido de titanio molturando con arena 60 partes de dióxido de titanio, 30 partes de la disolución de resina anterior y 10 partes en peso de alcohol s-butilico. Se prepara una disolución de pintura mezclando 45 partes de la base de molienda de pigmento de dióxido de titanio con 57 partes en peso de la disolución de resina 0,676 partes de bromuro de tetrabutil amonio, y 0,175 partes de acrilato de polilaurilo 10 ( $\bar{M}_n=10.000$ ). A continuación se desvolatiliza esta disolución de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejemplo I con excepción de que la temperatura dentro de la zona de evaporación se mantiene a 88°C y la presión en el separador se mantiene a 25 mm de Hg.

15 Esta disolución de copolimero fundido se pasa a continuación al mezclador-Ross ISG de 50,8 mm que contiene ocho elementos a una velocidad de flujo de 36 kg/hora, a una temperatura de 104°C y a una presión de 6,8 atmosferas. Entretanto se introduce en dicho mezclador un agente de entrelazamiento hidroxifenólico fundido acabado como se describió 20 en la serie N° 172.225 a una velocidad de flujo de 7,9 kg/hora y una presión de 6,8 atmosferas.

25 Esta mezcla fundida de copolimero y agente de entrelazamiento a continuación se enfria y pulveriza para obtener una composición de pintura en polvo. A continuación se aplica el polvo a varios substratos y se calienta a una temperatura de 175°C durante 20 minutos. Los revestimientos exhiben buena adherencia, resistencia al impacto y capacidad de 30 igualación del color.

1           Se prepara una composición de pintura en polvo como sigue:

5           Se prepara la siguiente mezcla de monómeros: 5% en peso de metacrilato de glicidilo, 55% en peso de metacrilato de metilo y 40% en peso de metacrilato de butilo. Se mezcla con los monómeros el tres por ciento en peso del catalizador AIBN y toda la mezcla se disuelve en 100 partes de tolueno. La reacción se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejemplo V y el copolimero resultante tiene una temperatura de transición vítrea de 58°C y un peso molecular de 4,000.

15           Se prepara una base de molienda de dióxido de titanio mezclando 60 partes de  $TiO_2$ , 30 partes de la disolución de resina y 10 partes de tolueno. Se prepara una base de molienda roja mezclando 10 partes de pigmento rojo quindo con 70 partes de la disolución de resina y 20 partes de tolueno.

20           Se prepara una disolución de pintura roja mezclando 17,8 partes en peso de base de molienda de pigmento de dióxido de titanio con 69,1 partes de la disolución de resina 2,7 partes de la base de molienda roja, 0,76 partes de bromuro de tetrabutil amonio y 0,190 partes de acrilato de polilaurilo ( $\bar{M}_n=10.000$ ). Esta disolución de pintura se pulveriza sobre paneles de ensayo y se contrasta de color y tono frente a paneles patrón. Después de este contraste la disolución se desvolatiliza de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I.

25           El copolimero fundido se pasa a un mezclador Kenics de 38,1 mm que contiene 30 elementos fijos a una velocidad de flujo de 90,7 kg/hora, una presión de 10,2 atmosferas y una temperatura de 110°C. Simultáneamente se introduce an-

30

1 hidrido maleico fundido a una velocidad de flujo de 5,4  
kg/hora a una presión de 10,2 atmosferas.

5 La mezcla fundida que sale del mezclador se enfria y  
pulveriza. A continuación esta composición de pintura en  
polvo se deposita electrostáticamente sobre varios substratos.  
Los revestimientos exhiben buena adherencia, buena resistencia  
al impacto y capacidad de igualación del color y tono.

Ejemplo XII

10 Se prepara una composición de pintura en polvo como  
sigue:

15 Se prepara la siguiente mezcla de monómeros: 5% en peso  
de ácido metacrílico, 50% en peso de metacrilato de metilo  
y 45% en peso de metacrilato de butilo. Esta mezcla de  
monómeros se polimeriza de acuerdo, con el procedimiento  
indicado en el Ejemplo VII con tres por ciento en peso de  
AIBN añadido como catalizador.

20 Se preparan bases de molienda de pigmento de dióxido  
de titanio y azul como en los ejemplos anteriores pero con  
la disolución de resina anterior. Se prepara una composición  
de pintura líquida mezclando 17,8 partes de la base de molienda  
de dióxido de titanio, 69,1 partes de la disolución de resina,  
2,7 partes de la base de molienda azul, 0,076 partes de bromuro  
de tetrabutil amonio y 0,190 partes de acrilato de polilaurilo  
( $\bar{M}_n=10.000$ ). El copolimero así obtenido tiene una  $T_g$  de  $53^\circ\text{C}$   
y un peso molecular ( $\bar{M}_n$ ) de 4.000. Esta composición de pintura  
líquida se pulveriza sobre paneles de ensayo y se adecua de color.  
A continuación el líquido se procesa a un polvo de acuerdo con los  
procedimientos del Ejemplo I con la excepción de que los componentes  
no volátiles

1 les y el agente entrelazante se someten al procedimiento  
a través de un mezclador Kenics de 38,1 mm que contiene 21  
elementos. Los componentes no volátiles se introducen a una  
5 velocidad de flujo de 91 kg/hora y a una presión de 11,9  
atmosferas mientras que el agente entrelazante, Epon 1001  
se introduce a una velocidad de flujo de 5,4 kg/hora una  
presión de 11,9 atmosferas y una temperatura de 93°C. El  
10 polvo resultante se aplica a varios substratos y se cura  
por calentamiento a 175°C durante 20 minutos.

Ejemplo XIII

Se repite el procedimiento del Ejemplo I con la ex-  
cepción de que el anhídrido polizelaico fundido se sustituye  
15 como agente entrelazante y se alimenta a dicho mezclador  
a una velocidad de flujo de 11,3 kg/hora

Ejemplo XIV

Se repite el procedimiento del Ejemplo I con la ex-  
cepción de que se introduce en el mezclador una mezcla  
fundida que contiene 2 partes de ácido azelaico y 1 parte  
de ácido poliazelaico a una velocidad de flujo de 10 kg/hora.  
20

Ejemplo XV

Se mezclan intimamente los monómeros, 5% en peso de  
ácido metacrilico, 50% en peso de metacrilato de metilo y  
45% en peso de metacrilato de butilo. Se disuelve en la mez-  
25 cla de monómeros tres por ciento en peso de un catalizador  
2,2'-azobis-(2-metilpropionitrilo) (AIBN). La mezcla se aña-  
de lentamente a 100 partes de tolueno a reflujo que se agi-  
ta vigorosamente en atmosfera de nitrogeno. Se coloca un  
refrigerante en la parte superior del recipiente de tolueno  
30 para condensar los vapores de tolueno y volverlos al recipien

1 te. Se añade la mezcla de monómeros a través de una válvula de  
de regulación y se controla la velocidad de adición para man-  
tener una temperatura de reflujo (109 °C-112 °C) con solo  
una pequeña fracción del calor suministrado por un calenta-  
5 dor externo. Después que se completa la adición de la mez-  
cla de monómeros se mantiene el reflujo mediante una fuente  
de calor externo durante otras tres horas.

Preparación de la disolución de pigmento

10 Se prepara una disolución blanca mezclando 45 partes  
de una base de molienda de dióxido de titanio que contiene  
50 partes de dióxido de titanio, 30 partes de la disolución  
de resina preparada anteriormente y 10 partes de tolueno  
con 57 partes en peso de la disolución de resina anterior  
y 0,4 partes de acrilato de polilaurilo ( $M_n=10.000$ ).

15 Preparación del polvo

El líquido pigmentado se somete al procedimiento a  
través de un cambiador de calor de placas y un separador de  
acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I. Los no voláti-  
les fundidos que salen del separador se alimentan a conti-  
20 nuación a un mezclador Kenics de 25,4 mm de diámetro que  
contiene 25 elementos fijos a 91 Kg/hora, 135 °C y una pre-  
sión de 13,6 atmósferas. A través de una línea aparte se  
alimenta Epon 1001 fundido a una velocidad de 18 Kg/hora.  
La mezcla se enfría, se pulveriza y se aplica a varios subs-  
25 tratos a 175 °C.

Ejemplo XVI

30 Se mezclan los monómeros, 15 partes de metacrilato de  
2-hidroxietilo, 25 partes de hexilacrilato de etilo, 60 par-  
tes de metacrilato de metilo y 4 partes de iniciador 2,2'-  
azobis-(2-metilpropionitrilo) (AIBN). En un matraz de un li-

1 tro de cuatro bocas se colocan 150 ml de tolueno y 150 ml  
de metil etil cetona. El contenido del matraz se calienta  
a reflujo a la temperatura de 85°C. Se añaden en forma de  
5 gotas 208 gramos de la mezcla de monómeros durante un perio-  
do de hora y media a la mezcla de reacción que se mantiene  
a 85°C. Después que se completa la adición de los monóme-  
ros, se añaden gota a gota 0,5 gramos de AIBN (disueltos en  
20 gramos de tolueno.) Se continua el tratamiento a reflujo  
durante otra media hora para completar la polimerización.

10 A esta disolución se añaden 1,6 gramos de cloru-  
ro de zinc, 60 gramos de dióxido de titanio y 1,4 gramos de  
acrilato de polilaurilo ( $\bar{M}_n=5.000$ ). A continuación la diso-  
lución se somete al procedimiento a través de los medios de  
15 evaporación y separación como para el Ejemplo I. El no volá-  
til fundido que sale de la zona de desvolatilización se ali-  
menta a continuación a un mezclador Kenics de 25,4 mm que -  
contiene 25 elementos a una velocidad de flujo de 90,7 Kg/  
hora. Simultaneamente se alimenta hexametoximetil melamina  
al mezclador a una velocidad de flujo de 5,8 kg/hora. La -  
20 mezcla que sale del mezclador se enfria y pulveriza a conti-  
nuación. Los revestimientos obtenidos del polvo resultante  
son de excelente calidad.

25 A la vista de esta exposición muchas modifica-  
ciones de esta invención serán patentes a los expertos en  
la materia. Se pretende que todas estas modificaciones que  
caen dentro del verdadero alcance de esta invención se in-  
cluyan dentro de los términos de las reivindicaciones del -  
apéndice.

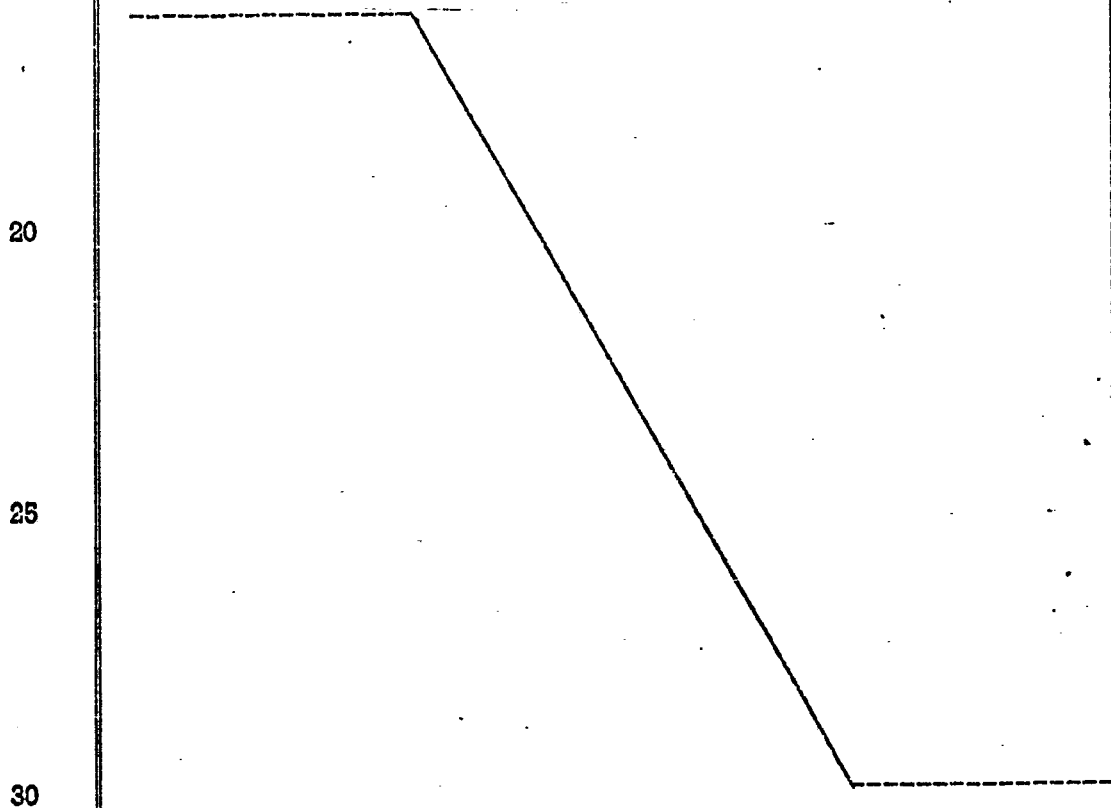
30

1      TRADUCCION DE LAS LEYENDAS DE LOS DIBUJOS DE LA PATENTE  
BÁSICA

---

- 5
- A.- Deposito de retén.
  - B.- Recuperación de disolvente.
  - C.- Desvolatilizador.
  - D.- Bomba de medición.
  - E.- Mezclador estatico.
  - F.- Cinta de enfriamiento.
  - G.- Deposito de retén.
  - 10 H.- Bomba de medición.
  - I.- Asente de unión X.
  - J.- Asente de unión X.

15      En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



1

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una composición de pintura en polvo que comprende:

5

(A) introducción de una composición líquida que contiene una disolución de disolvente inerte y un copolímero - que contiene grupos funcionales entrelazables, teniendo dicho copolímero una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 40 °C a 90 °C y un peso molecular medio entre unos 1.000 y 15.000 en una zona de desvolatilización donde:

10

(1) la composición líquida se calienta por encima - del punto de fusión de dicho copolímero y por encima de la temperatura a la cual dicho disolvente comienza a vaporizarse, pero por debajo del punto al cual tiene lugar degradación;

15

(2) los componentes volátiles se extraen de la zona de desvolatilización; y

(3) se recogen los componentes no volátiles fundidos;

20

(B) alimentación de dichos componentes no volátiles a presión a una velocidad de flujo elegida en un mezclador estático que comprende un conducto que tiene elementos fijos;

25

(C) alimentación simultánea de un agente entrelazante fundido para dicho copolímero a dicho mezclador estático a sustancialmente la misma presión que los citados componentes no volátiles y a una velocidad de flujo calculada para suministrar la mezcla entre un 70% y un 130% de la cantidad estequiométrica de agente entrelazante de dicho copolímero;

30

(D) paso de dichos componentes no volátiles fundidos y dicho agente entrelazante a través del citado mezcla-

1 dor estático que se mantiene a una temperatura por encima -  
del punto de fusión de todos los componentes pero por deba-  
jo de unos 315°C para mezclar intimamente los mismos siendo  
5 el tiempo medio de permanencia de la mezcla en el mezclador  
estático menor que aproximadamente la mitad del tiempo de -  
gelificación del sistema entrelazable.

(E) enfriamiento de dicha mezcla de componentes  
no volátiles y agente entrelazante para obtener un material  
sólido; y

10 (F) pulverización de dicho material sólido para  
obtener un polvo.

2. Un método según la reivindicación 1, donde -  
dichos grupos funcionales entrelazables de dicho copolímero  
están seleccionados entre el grupo formado por grupos epo-  
15 xi, hidroxilo, amida y carboxilo.

3. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1  
donde el tiempo medio de permanencia de la mezcla está en-  
tre unos 10 segundos y unos tres minutos.

4. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1  
20 donde dichos elementos fijos se adaptan para dividir y mez-  
clar de modo continuo porciones adyacentes del flujo del ma-  
terial fundido cuando pasa a través de dicho mezclador está-  
tico.

5. Un método de acuerdo con la Reivindicación 4  
25 donde dicho conducto tiene entre unos 5 y unos 30 elementos  
y donde dichos componentes no volátiles y agente de entrela-  
zamiento se alimentan a dicho mezclador estático a una pre-  
sión de menos de unas 34 atmósferas.

6. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1  
30 donde dichos elementos son láminas torcidas que se extienden

1 a lo largo de dicho conducto en serie y donde los elementos consecutivos están curvados en direcciones opuestas.

5 7. Un método de acuerdo con la Reivindicación 6 donde cada lámina está retorcida de modo que sus bordes corriente arriba y corriente abajo son sustancialmente planos y están en ángulo uno respecto del otro y donde el borde corriente abajo de un elemento y el borde corriente arriba del elemento siguiente están dispuestos en un ángulo relativo uno respecto al otro.

10 8. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1 donde dichos componentes no volátiles se introducen en dicho mezclador estático como un primer flujo y dicho agente entrelazante se introduce en dicho mezclador estático como un segundo flujo aproximadamente en el centro del primer flujo.

15 9. Un método de acuerdo con la Reivindicación 8 donde el segundo flujo citado está formado por una variedad de flujos finos.

20 10. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1 donde dichos componentes no volátiles y agente entrelazante fundido se introducen en dicho mezclador estático a una presión de menos de unas 3,4 atmósferas.

25 11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE PINTURA EN POLVO.

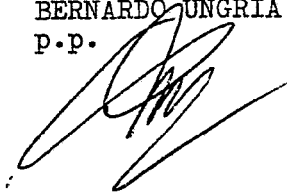
1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y siete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 5 de Diciembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA  
P.P.



10

15

20

25

30



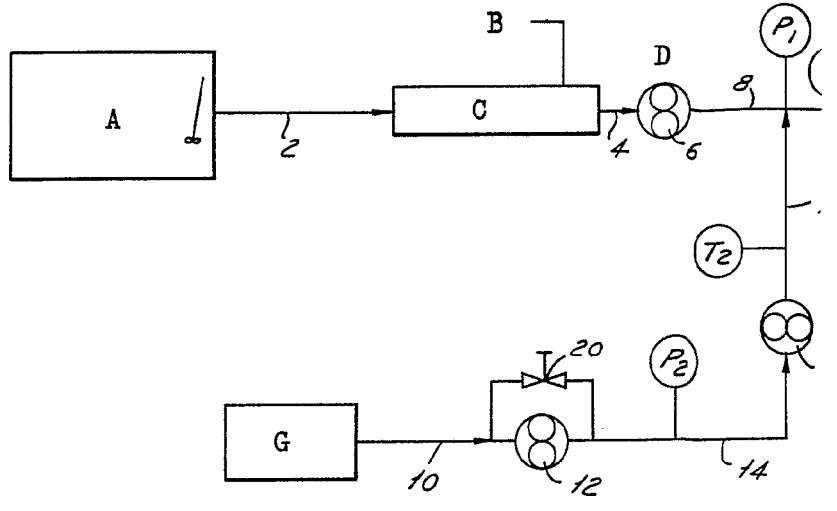


FIG. 1

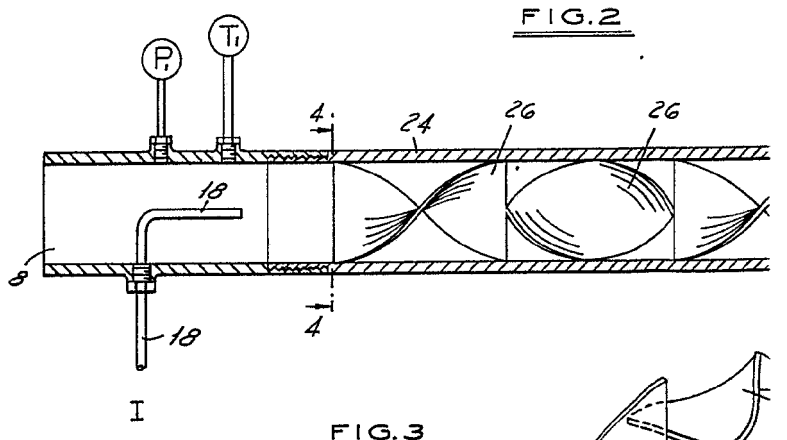


FIG. 2

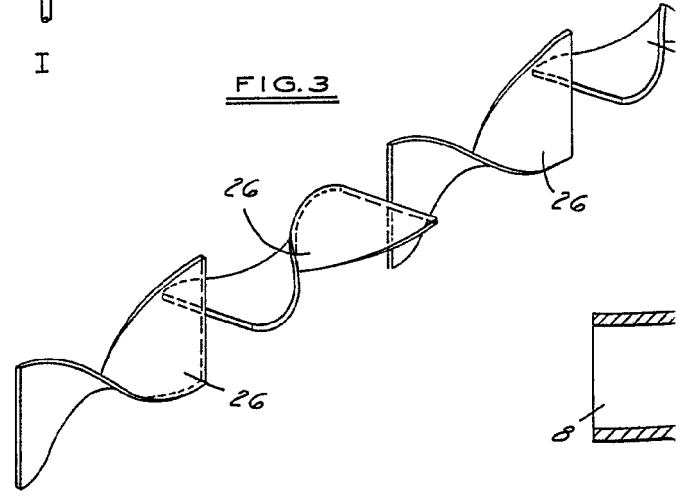


FIG. 3

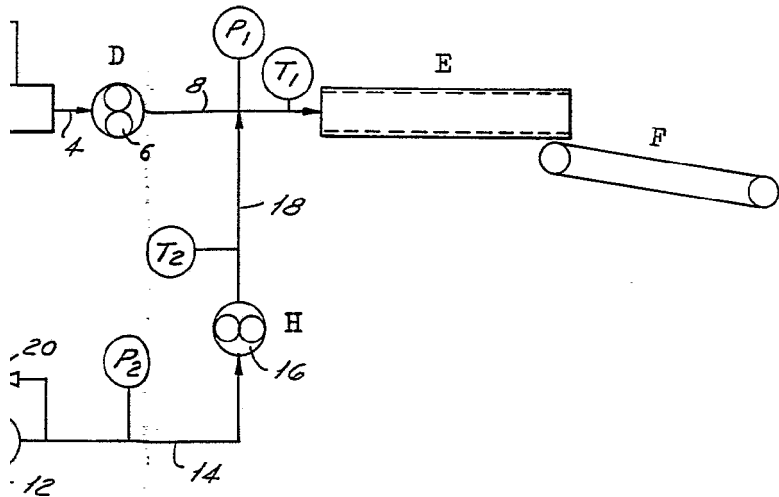


FIG. 1

FIG. 2

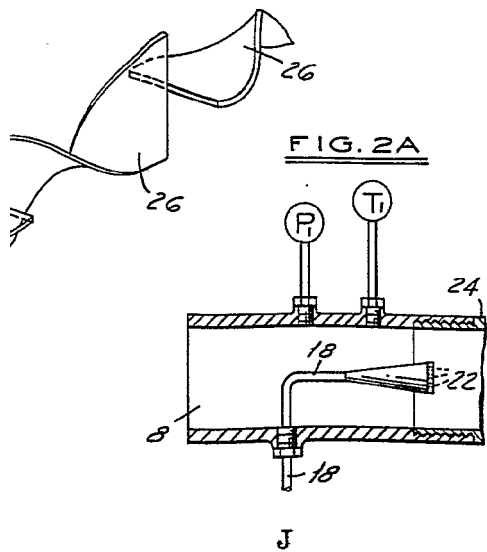
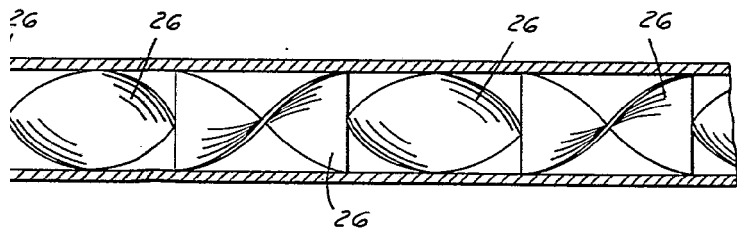
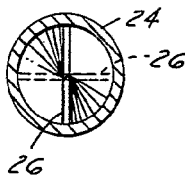


FIG. 4



ESCALA VARIABLE  
 Madrid, 5 de Diciembre de 1.974  
 BERNARDO UNGRIA  
 p.p.